

# CLATHRATE COMPOUND, HIGHLY EFFICIENT THERMOELECTRIC MATERIAL, THEIR PRODUCTION AND THERMOELECTRIC MODULE USING HIGHLY EFFICIENT THERMOELECTRIC MATERIAL

Publication number: JP2001048517

Publication date: 2001-02-20

Inventor: EGUCHI HARUKI; KIHARA SHIGEMITSU;  
TSUBURAYA KAZUO

Applicant: ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND; TSUBURAYA  
KAZUO

Classification:

- international: **C01B33/02; H01L35/14; H01L35/32; H01L35/34;  
C01B33/00; H01L35/00; H01L35/12; H01L35/32; (IPC1-  
7): C01B33/02; H01L35/14; H01L35/32; H01L35/34**

- european:

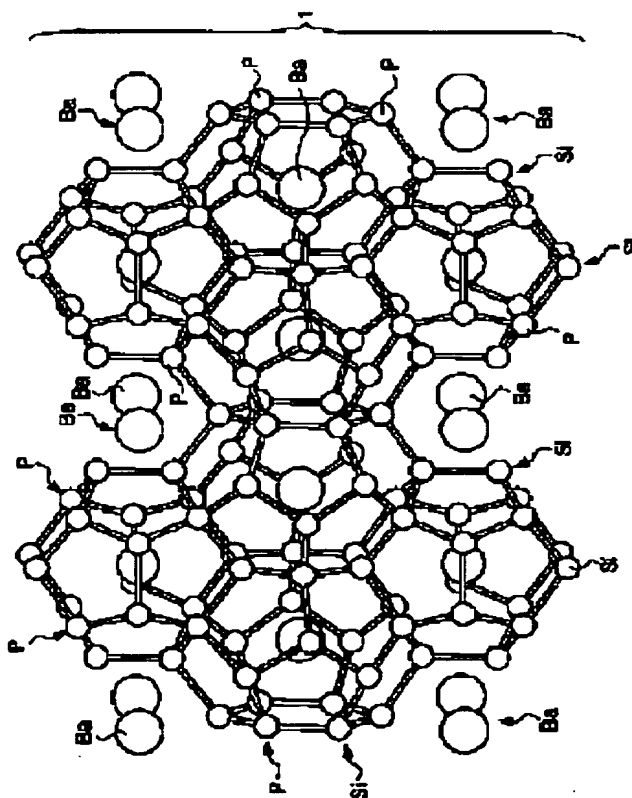
Application number: JP19990220568 19990803

Priority number(s): JP19990220568 19990803

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001048517

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a clathrate compound expected for application to a highly efficient thermoelectric material having a performance index exceeding 1 so as to satisfy three conditions such as a high thermal conductivity, a high Seebeck coefficient and a high electroconductivity. **SOLUTION:** This clathrate compound consists essentially of a clathrate lattice consisting essentially of atoms of a group IVB element of the periodic table such as Si or Ge, at least one kind of doping atom in groups IA, IIA, IIIA, IB, IIB and IIIB atoms of the periodic table included in lattice gaps of the clathrate lattice and having a larger mass than that of constituent atoms of the clathrate lattice and at least one kind of substituted atom in groups VA, VIA, VIIA, VB, VIB, VIIB and VIII atoms of the periodic table substituted for at least a part of the atoms constituting the clathrate lattice.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-48517

(P 2001-48517A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001. 2. 20)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 1 B 33/02

C 0 1 B 33/02

4G072

H 0 1 L 35/14

H 0 1 L 35/14

35/32

35/32

A

35/34

35/34

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L

(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-220568

(22) 出願日 平成11年8月3日 (1999. 8. 3)

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 599109515

円谷 和雄

神奈川県厚木市森の里1-16-1

(72) 発明者 江口 晴樹

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社東京エンジニアリング  
センター内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外1名)

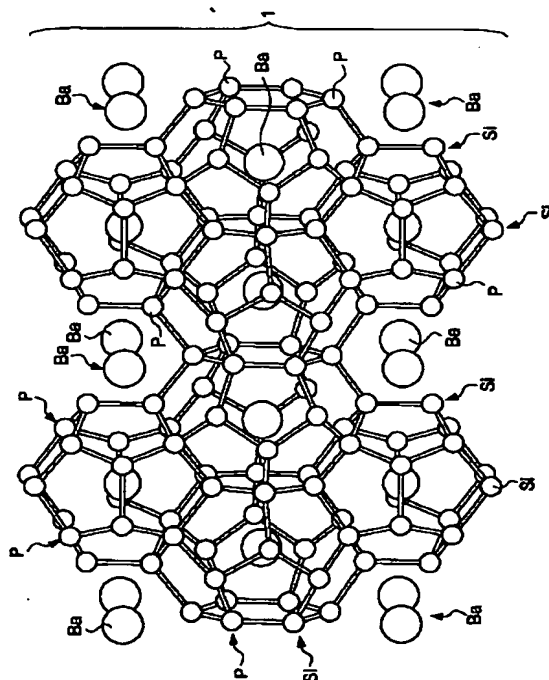
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クラスレート化合物と高効率熱電材料およびそれらの製造方法と高効率熱電材料を用いた熱電モジュール

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、熱伝導率が高く、ゼーベック係数が高く、電気伝導率も高いという3条件を満たすべく、性能指数が1を超えるような高効率熱電材料に適用が期待されるクラスレート化合物を提供することを目的の1つとする。

【解決手段】 本発明は、S i またはG e等の周期律表I V B族元素の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表I A族、I I A族、I I I A族、I B族、I I B族、I I I B族の原子のうちの少なくとも1種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表V A族、V I A族、V I I A族、V B族、V I B族、V I I B族、V I I I族の原子のうちの少なくとも1種の置換原子とを主体とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si または Ge 等の周期律表 I V B 族元素の少なくとも 1 種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 I A 族、I I A 族、I I I A 族、I B 族、I I B 族、I I I B 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 V A 族、V I A 族、V I I A 族、V B 族、V I B 族、V I I B 族、V I I I 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなることを特徴とするクラスレート化合物。

【請求項 2】 前記クラスレート格子が Si あるいは Ge のクラスレート格子であり、前記ドーピング原子が Ba であり、前記置換原子が P であることを特徴とする請求項 1 記載のクラスレート化合物。

【請求項 3】 前記クラスレート格子が、Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスタと、Si 原子の 14 面体からなる Si<sub>24</sub> クラスタの混合格子であるシリコンクラスレート 46 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のクラスレート化合物。

【請求項 4】 前記クラスレート格子が、Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスタと、Si 原子の 16 面体からなる Si<sub>28</sub> クラスタの混合格子であるシリコンクラスレート 34 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のクラスレート化合物。

【請求項 5】 Si または Ge 等の周期律表 I V B 族元素の少なくとも 1 種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 I A 族、I I A 族、I I I A 族、I B 族、I I B 族、I I I B 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 V A 族、V I A 族、V I I A 族、V B 族、V I B 族、V I I B 族、V I I I 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなることを特徴とする n 型または p 型の高効率熱電材料。

【請求項 6】 前記クラスレート格子が Si あるいは Ge のクラスレート格子であり、前記ドーピング原子が Ba であり、前記置換原子が P であることを特徴とする請求項 5 記載の高効率熱電材料。

【請求項 7】 前記クラスレート格子が、Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスタと、Si 原子の 14 面体からなる Si<sub>24</sub> クラスタの混合格子であるシリコンクラスレート 46 であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の高効率熱電材料。

【請求項 8】 前記クラスレート格子が、Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスタと、Si 原子の 16 面体からなる Si<sub>28</sub> クラスタの混合格子であるシリコンクラ

スレート 34 であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の高効率熱電材料。

【請求項 9】 Si または Ge 等の周期律表 I V B 族元素の少なくとも 1 種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 I A 族、I I A 族、I I I A 族、I B 族、I I B 族、I I I B 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 V A 族、V I A 族、V I I A 族、V B 族、V I B 族、V I I B 族、V I I I 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなるクラスレート化合物を製造するに際し、前記クラスレート格子を構成するための原子と前記ドーピング原子と前記置換原子を所定比率で混合し、所望の形状に加圧成形後、予備熱処理を施し、更に加圧焼結法によって焼結することを特徴とするクラスレート化合物の製造方法。

【請求項 10】 Si または Ge 等の周期律表 I V B 族元素の少なくとも 1 種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 I A 族、I I A 族、I I I A 族、I B 族、I I B 族、I I I B 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 V A 族、V I A 族、V I I A 族、V B 族、V I B 族、V I I B 族、V I I I 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなる n 型または p 型の高効率熱電材料を製造するに際し、前記クラスレート格子を構成するための原子と前記ドーピング原子とを所定比率で混合し、所望の形状に加圧成形後、予備熱処理を施し、更に加圧焼結法によって焼結することを特徴とする高効率熱電材料の製造方法。

【請求項 11】 p 型の熱電素子と n 型の熱電素子が電極を介して 1 対以上組み合わせられ、両熱電素子の接続部分側に熱交換部が形成され、該接続部分に対向する側に電気回路が接続されてなり、前記 n 型の熱電素子の構成材料として請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の高効率熱電材料が適用されてなることを特徴とする熱電モジュール。

【請求項 12】 前記 n 型または p 型の熱電素子の構成材料として、Si または Ge 等の周期律表 I V B 族元素の少なくとも 1 種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 I A 族、I I A 族、I I I A 族、I B 族、I I B 族、I I I B 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 I A 族、I I A 族、I I I

A族、IB族、IIIB族、IIIB族の原子のうちの少なくとも1種の置換原子とを主体としてなる熱電材料が用いられてなることを特徴とする請求項1記載の熱電モジュール。

【請求項13】 前記のクラスレート格子がシリコンクラスレート格子であり、前記ドーピング原子がBaであり、前記置換原子がAlであることを特徴とする請求項12記載の熱電モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クラスレート化合物とそれを利用した高効率熱電材料とそれらの製造方法および熱電モジュールに関するもので、導電性とゼーベック係数に優れ、低熱伝導率の熱電材料を提供することができる技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から熱電材料の利用方法が種々検討されているが、従来の熱電材料は熱電変換効率が悪く、特に信頼性を要する用途、または特殊な用途に限られていた。従って一般的な利用として考えられる廃熱発電等の目的に熱電材料を供することは困難と考えられていた。また、この種の熱電材料の効率を向上させて高効率熱電材料として使用するためには、

- 1) 低熱伝導率であること、
  - 2) ゼーベック係数が高いこと、
  - 3) 電気伝導率が高いこと、
- の条件を満たす必要がある。

【0003】しかしながら、従来の熱電材料の開発技術では経験的に組成を選択して材料開発を行っている程度であった。このため、現状で開発されている熱電材料において、700K以上の温度で性能係数の最大値である無次元指数(ZT)が1を越えた例は、p型熱電材料として知られるGeTe-AgSbTe<sub>2</sub>のみであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような背景において従来の熱電材料について考察すると、高効率熱電材料となるための条件を完全に満たしているものは見当たらない状況である。例えば金属の場合は長所として大きな電気伝導を有するが、短所として熱伝導性が大きく、ゼーベック係数も小さい。半導体の場合は、長所として小さな熱伝導率と大きなゼーベック係数を有するが、電気伝導率が小さくなるために高効率熱電材料としては成立しない。また、熱電材料としてBiTeが知られているが、効率が悪く、実用には耐えない材料である。

【0005】また、熱電材料として一般的な発電等を利用するためには、p型の熱電材料とn型の熱電材料を組み合わせで発電システムとして構成しなくてはならないが、前記従来のGeTe-AgSbTe<sub>2</sub>にあっては、n型のものは存在しないとされている。

【0006】本発明は、上述の事情に鑑みてなされたも

ので、熱伝導率が高く、ゼーベック係数が高く、電気伝導率も高いという3条件を満たすべく、性能指数が1を超えるような高効率熱電材料に適用が期待されるクラスレート化合物を提供することを目的の1つとする。更に本発明は、熱伝導率が高く、ゼーベック係数が高く、電気伝導率も高いという3条件を満たすべく、性能指数が1を超えるような高効率熱電材料を提供することを目的の1つとする。本発明は、一般的な廃熱発電等の用途に供し得る優れた熱電材料と熱電モジュールの提供を目的の1つとする。本発明は、上述のような優れたクラスレート化合物と高効率熱電材料を容易に製造することができる方法の提供を目的の1つとする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のクラスレート化合物は前記事情に鑑みてなされたもので、SiまたはGe等の周期律表IVB族元素の少なくとも1種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表IA族、IIA族、IIIA族、IB族、IIB族、IIIB族のいずれかのドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表VA族、VIA族、VIIA族、VB族、VIB族、VIIB族、VII族の原子のうちの少なくとも1つの置換原子とを主体としてなることを特徴とする。

【0008】IVB族元素は基本的には半導体的あるいは絶縁物的な性質を有し、高ゼーベック係数を有するが、電気伝導性は低く、熱伝導率も高いので、このクラスレート格子に5価以上の価電子数の上記VA~VII族元素の元素の比重の大きな原子を侵入させることでクラスレート格子の振動を抑制して熱伝導性を下げるとともに、金属的な性質を付与して電気伝導性を向上させる。更に、クラスレート格子に侵入させた原子による金属的な性質の付与を弱めるためにクラスレート格子の一部を上記のVA~VII族元素で置換することで金属的な性質を半金属、即ち、半導体よりの性質に近づけ、これらの相乗効果として適切な熱伝導率とゼーベック係数と電気伝導率のバランスを取り、性能係数の優れたものを得る。

【0009】本発明のクラスレート化合物は先の構成において、前記クラスレート格子がSiあるいはGeのクラスレート格子であり、前記ドーピング原子がBaであり、前記置換原子がPであることを特徴とする。

【0010】本発明のクラスレート化合物は先の構成において、前記クラスレート格子が、Si原子の12面体からなるSi<sub>20</sub>クラスタと、Si原子の14面体からなるSi<sub>24</sub>クラスタの混合格子であるシリコンクラスレート46であることを特徴とする。本発明のクラスレート化合物は先の構成において、前記クラスレート格子が、Si原子の12面体からなるSi<sub>20</sub>クラスタと、Si原

子の 16 面体からなる Si<sub>28</sub> クラスターの混合格子であるシリコンクラスレート 34であることを特徴とする。

【0011】本発明の n 型または p 型の高効率熱電材料は、Si または Ge 等の周期律表 IVB 族元素の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 VA 族、VIA 族、VIIA 族、VB 族、VIB 族、VIIIB 族、IIII 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなることを特徴とする。

【0012】本発明の高効率熱電材料は、前記クラスレート格子が Si あるいは Ge のクラスレート格子であり、前記ドーピング原子が Ba であり、前記置換原子が P であることを特徴とする。本発明の高効率熱電材料は、前記クラスレート格子が、Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスターと、Si 原子の 14 面体からなる Si<sub>24</sub> クラスターの混合格子であるシリコンクラスレート 46 であることを特徴とする。本発明の高効率熱電材料は、前記クラスレート格子が、Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスターと、Si 原子の 16 面体からなる Si<sub>28</sub> クラスターの混合格子であるシリコンクラスレート 34 であることを特徴とする。

【0013】本発明のクラスレート化合物の製造方法は、Si または Ge 等の周期律表 IVB 族元素の少なくとも 1 種の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 VA 族、VIA 族、VIIA 族、VB 族、VIB 族、VIIIB 族、IIII 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子を主体としてなるクラスレート化合物を製造するに際し、前記クラスレート格子を構成するための原子と前記ドーピング原子と前記置換原子を所定比率で混合し、所望の形状に加圧成形後、予備熱処理を施し、更に加圧焼結法によって焼結することを特徴とする。

【0014】本発明の n 型または p 型の高効率熱電材料の製造方法は、Si または Ge 等の周期律表 IVB 族元素の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 VA 族、VIA 族、VIIA 族、VB 族、

VIB 族、VIIIB 族、IIII 族の原子の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなる高効率熱電材料を製造するに際し、前記クラスレート格子を構成するための原子と前記ドーピング原子とを所定比率で混合し、所望の形状に加圧成形後、予備熱処理を施し、更に加圧焼結法によって焼結することを特徴とする。

【0015】本発明の熱電モジュールは、p 型の熱電素子と n 型の熱電素子が電極を介して 1 対以上組み合わせられ、両熱電素子の接続部分側に熱交換部が形成され、該接続部分に対向する側に電気回路が接続されてなり、前記 n 型の熱電素子の構成材料として請求項 5～8 のいずれかに記載の高効率熱電材料が適用されてなることを特徴とする。

【0016】本発明は先に記載の熱電モジュールの p 型の熱電素子の構成材料として、Si または Ge 等の周期律表 IVB 族元素の原子を主体としてなるクラスレート格子と、該クラスレート格子の格子間隙に内包され該クラスレート格子の構成原子よりも質量の大きな周期律表 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する原子の少なくとも一部と置換された周期律表 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなる熱電材料が用いられてなることを特徴とする。本発明は、前記のクラスレート格子がシリコンクラスレート格子であり、前記ドーピング原子が Ba であり、前記置換原子が Al であることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係るクラスレート化合物は、C、Si、Ge、Sn などの IVB 族元素の少なくとも 1 種が構成するクラスレート格子（クラスレート基本構成単位）と、このクラスレート格子の内部にドーピングされたドーピング原子と、前記クラスレート格子を構成する複数の原子のうちの一部を置換した置換原子とから構成される。

【0018】「第 1 実施形態」図 1 と図 2 は、本発明にシリコンクラスレート格子を適用した第 1 実施形態を示すもので、この第 1 実施形態のシリコンクラスレート格子 1 は、図 2 にも示す Si 原子の 12 面体からなる Si<sub>20</sub> クラスター 2 と、Si 原子の 14 面体からなる Si<sub>24</sub> クラスター 3 とが組み合わせられた構成単位 4 が複数組み合わせられて図 1 に示すようにシリコンクラスレート格子 1 として構成されたものである。また、図 1 に示すシリコンクラスレート格子 1 のうち、Si<sub>20</sub> クラスター 2 の 2a サイトあるいは Si<sub>24</sub> クラスター 3 の 6d サイトの少なくとも一方の少なくとも一部に、Si よりも質量の大きな周期律表 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種がドーピングされている。

【0019】ここで用いられる最も好ましいドーピング原子として、周期律表ⅡA族の元素のうち、Sr、Ba、Raを例示することができる。これらのⅡA族元素がSiクラスタの先のサイトに入ると、ⅡA族の原子は2価であり、その中にある2個の電子はクラスレートを構成する原子へ移る。そのため、全体としてクラスレート化合物は金属的な性質を有するようになる。また、これらの元素はクラスレート格子1を構成するSiよりも質量が大きいので、クラスレート格子1の原子の振動を抑制し、格子振動を散乱させて熱伝導を低くする。図3はシリコンクラスレート格子の格子構造を示すもので、各格子の基本単位構造の頂点部分にSiが存在する。図4はシリコンクラスレート格子の2aサイト(Si<sub>20</sub>クラスタの内部)にBa原子が侵入した状態を示し、図5はシリコンクラスレート格子の6dサイト(Si<sub>24</sub>クラスタの内部)にBa原子が侵入した状態を示す。

【0020】前記クラスレート格子1にドーピングする原子としてⅡA族の原子の外に、ⅠA族の原子として、Li、Na、K、Rb、Cs、Frを例示することができ、ⅢA族の原子としてSc、Y、La、ランタノイド元素としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lrを例示することができる。更に、ⅠB族のドーピング原子として、Cu、Ag、Auを例示することができ、ⅡB族元素としてZn、Cd、Hgを例示することができ、ⅢB族のドーピング原子としてB、Al、Ga、In、Tlを例示することができる。

【0021】次に、シリコンクラスレート格子1を構成する複数のSi原子のうち、少なくとも一部のSi原子が周期律表VB族、VIB族、VIIB族、VA族、VIA族、VIIA族、VIII族のいずれかの原子で置換されてなる。これらの原子でSi原子の一部を置換するのは、先のドーピング原子の侵入により金属的とされたシリコンクラスレート格子1の金属的な性質(金属的な性質のうち、高熱伝導性)を抑制するか消すために行うもので、この元素置換により半導体的な性質を付与し、熱伝導性を向上させるとともに、ゼーベック係数を大きくする。前記各族の置換元素のうち、化合物を生成し易いとされているVB族の原子が最も好ましく、N、P、As、Sb、Biの少なくとも1種または2種以上が好ましい。

【0022】他の置換原子は、VIB族の原子として、O、S、Se、Te、Poを例示することができ、VIB族の原子として、F、Cl、Br、I、Atを例示することができる。更に外の置換原子として、VIII族の原子のFe、Co、Ni、Ru、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Osを例示することができ、VA族の原子

としてV、Nb、Taを例示することができ、VIA族の原子として、Cr、Mo、Wを例示することができ、VIIA族の原子として、Mn、Tc、Reを例示することができる。

【0023】次に、前記クラスレート化合物を熱電材料として好適なものとするための本発明者が考察する材料開発指針を記載する。従来、この種の熱電材料の材料開発において、明確な開発指針は知られていないので、この指針は本発明者が独自に提起するものである。

#### 10 1) . 熱伝導率の低減

クラスレート化合物の熱電材料の熱伝導率を下げるためには、クラスレート化合物の格子振動を散乱させることで可能だと考えられる。具体的には、クラスレートの骨格を構成している原子の質量よりも重い原子をドーピング原子として選択し、クラスレートの骨格の空いたサイトに導入する。その結果、ドーピング原子はその骨格を構成している原子の振動を抑制する。これによりフォノンの散乱が起こり、熱伝導率を下げるができる。

【0024】次に、平面波基底による第1原理疑ポテンシャル法の計算によると、Baの固有エネルギー(E<sub>Ba</sub>)の計算は、 $E_{Ba} = (1/x) \cdot (Ba_x @ Si_{46} - Si_{46}) - Ba_1^{(isolate-atom)}$ の式で表すことができる。ここで、xは固溶バリウムの原子の数、Ba<sub>x</sub>@Si<sub>46</sub>はシリコンクラスレート46にバリウム原子x個を固溶させた場合の電子系の全エネルギー、Si<sub>46</sub>はシリコンクラスレート46単体の電子系の全エネルギー、Ba<sub>1</sub><sup>(isolate-atom)</sup>はバリウム孤立原子1個の電子系の全エネルギーである。以下に、バリウム原子2個、6個、8個をシリコンクラスレートに侵入させた場合のバリウム固溶エネルギーを示す。

①Ba<sub>2</sub>@Si<sub>46</sub>(2aサイト、12ヘドラ)

バリウム固溶エネルギー: -91.150/(eV/atom)

②Ba<sub>6</sub>@Si<sub>46</sub>(6dサイト、14ヘドラ)

バリウム固溶エネルギー: -92.805/(eV/atom)

③Ba<sub>8</sub>@Si<sub>46</sub>(2aサイト+6dサイト)

バリウム固溶エネルギー: -93.628/(eV/atom)

【0025】この結果から、バリウム原子がシリコンクラスレートに多く固溶する方がエネルギー的に安定であるので、本発明に係るシリコンクラスレート格子のボイドのサイトの全てにBaが侵入し易くなり、格子振動の散乱により熱伝導率を下げるができる。

【0026】2) . ゼーベック係数の向上

ゼーベック係数を上げるためには、金属と半導体の中間的な性質を得る必要がある。最初にシリコンクラスレート格子の単独構造では絶縁体であるが、これに5価以上の価電子を持つVB族、VIB族、VIIB族、VA族、VIA族、VIIA族、VIII族の原子の少なくとも

1種をドナーとして導入することでn型半導体に変換し、ゼーベック係数を向上させることができる。

【0027】3). 電気伝導率の向上

シリコンクラスレート格子1を構成するIVB族原子は本来は半導体的あるいは絶縁体の性質を有するものであるために、IVB族原子だけでは電気伝導度は上がらない。そこで金属的な性質を有するIA族、IIA族、IIIA族、IB族、IIB族、IIIB族のいずれかの原子をシリコンクラスレート格子1の空いたサイトに導入することで電気伝導度を上昇させることができる。

【0028】これらの結果として本第1実施形態のシリコンクラスレート化合物は、従来の熱電材料には見られない低い熱伝導率と高いゼーベック係数と高い電気伝導度を兼ね備えた特性を有し、従来の熱電材料よりも優れた性能指数を有する。また、本第1実施形態のシリコンクラスレート化合物はn型またはp型の熱電材料となる。

【0029】次に、前述の構成のシリコンクラスレート化合物の製造方法の一例について説明する。シリコンクラスレート46の格子を用いる場合は、Siとドーピング原子の粉末とクラスレート格子構成元素の置換用の原子粉末を目的の組成比になるように秤量して混合し、これらの混合粉末をアーク溶解により溶解して溶製し目的の組成のインゴットを得る。ここで用いる原料粉末は、各元素の純粋粉末でも化合物粉末でも差し支えないが不純物となる元素ができる限り入っていない純粋な粉末状のものを用いることが好ましい。次にこのインゴットを粉砕し、粉砕後の粉末が目的の組成比となっているか否かX線分析により検査して目的の組成となっているものを使用する。即ち、目的の組成になっているならば次の工程に進むが、目的の組成になっていない場合は再度粉末混合からインゴットの溶製を行い、再度作成したインゴットの分析を行う。また、使用する粉砕物の粉末はできるだけ粒径の微細な粒径の整ったものを使用することが好ましい。

【0030】組成比が良好な粉砕物の粉末を得たならば、Arガス雰囲気あるいは真空雰囲気において熱処理（仮焼き処理）を施し、不要成分等をガス状態にして除去し、仮焼き処理後の粉末を更に粉砕して粒径を揃え、更にX線で分析し、組成比が正しいか否か検査し、目的の組成比になっているものを選択して粒径を揃え、この粉砕物を放電プラズマ装置を用いて加熱加圧焼結し、所望の形状、例えば柱状の焼結物としてのシリコンクラスレート化合物の熱電材料からなる目的の熱電素子を得ることができる。放電プラズマ焼結とは、混合粉末に1対のパンチで数MPa～数10MPa程度の圧力で加圧すると同時に電流を印加して約1000℃程度に加熱しながら数分～数時間程度焼結する加圧焼結法の1種である。

【0031】なお、前記熱処理を行う場合、シリコンク

ラスレート46を製造する場合はArガス雰囲気中で熱処理を行い、シリコンクラスレート34を製造する場合は真空雰囲気中で熱処理を行うことが好ましい。また、先のX線分析により組成比が目的の組成から外れている場合は再度アーク溶解からインゴットを得る工程に戻って同じ工程を繰り返す。

【0032】ところで、前述の製造工程において、アーク溶解の代わりに、メカニカルアロイング処理を施して目的の組成比の混合粉末を得ることもできる。メカニカルアロイング処理とは、ステンレス鋼球などの金属球を多数収納した中空のアトライトの内部に混合する粉末を投入後、アトライトを高速回転させて粉末を混合し、金属球の間で粉末を粉砕混合して組成均一な混合粉末を得る方法である。このようにメカニカルアロイング処理を施して得られた混合粉末を成形してから予備熱処理し、更に焼結することで本発明に係るシリコンクラスレート化合物の熱電素子を得ることもできる。

【0033】また、上記の製造方法において、ドーピング原子としてBaを用い、置換原子としてPを選択した場合は、粉末混合時にBaが核になって、まずSiを引き付け、クラスタが多数生成され、次いで焼結時にクラスタどうしが結合してクラスタ格子を構成するものと思われる。よって、必要な元素を混合して仮焼き処理を行い、その後に焼結するという極めて簡易な方法でクラスレート化合物を生成することができる。従って本発明のクラスレート化合物は、従来の熱電材料と比較して製造方法が簡単であり、しかも、700K以上で高い性能指数を示す高効率のものが得られる。

【0034】「第2実施形態」図6は本発明に係るシリコンクラスレート化合物の第2実施形態のクラスレート格子を構成するシリコンクラスレート34の結晶構造の模式図である。このシリコンクラスレート34の結晶構造10は、図7に示すような、Siの12面体からなるSi<sub>20</sub>クラスレート11と、Siの16面体からなるSi<sub>28</sub>クラスレート12からなる基本構成単位13がシリコンクラスレート34になるように複数組み合わせられて構成されている。

【0035】この第2実施形態のシリコンクラスレート34を構成するSi<sub>20</sub>クラスレート11の2aサイトに、または、Si<sub>24</sub>クラスレート12の6dサイトに、先の第1実施形態の場合と同様にSiよりも質量の大きな周期律表IA族、IIA族、IIIA族、IB族、IIB族、IIIB族のいずれかの原子、例えばBaがドーピングされてなる。更に、シリコンクラスレート34を構成するSiの一部が先の第1実施形態の場合と同様に、周期律表VB族、VIB族、VIIB族、VA族、VIA族、VIIA族、VIIIB族のいずれかの原子、例えばPで置換されてなる。この第2実施形態のシリコンクラスレート化合物においても先の第1実施形態のシリコンクラスレート化合物と同様に熱電材料としての優



れた特徴を得ることができる。

【0036】「第3実施形態」図8は本発明に係るシリコンクラスレート化合物の熱電材料を用いて構成された熱電モジュールの一実施形態を示すもので、この実施形態の熱電モジュール30は、上下に離間して対向配置された絶縁物の基板31、32の間に、p型の柱状の熱電材料からなる複数の熱電素子33と、n型の柱状の熱電材料からなる複数の熱電素子34が交互に配置され、相互に隣接する1組の熱電素子33、34の下端部どうしが間欠的に電極板35で接続され、相互に隣接する他の熱電素子33、34の上端部どうしが間欠的に電極板36で接続されると同時に、隣接するp型の熱電素子33の端部とn型の熱電素子34の端部とが互い違いに交互に接続されて全ての熱電素子が直列接続されるように複数の電極板35、36で接続されている。また、上下の基板間の複数の熱電素子33…、34…のうち、一側の端部の熱電素子33に接続配線37が、他側の端部の熱電素子34に接続配線38がそれぞれ接合されて構成されている。ここで前記n型の熱電素子34が先に記載の

【0037】図8に示す構成の熱電モジュール30は、図9(a)に示すように上部側の電極板36側を加熱することで接続配線37、38の間に負荷としての抵抗39などを接続して電気回路41を構成しておくならば、電極板36側を他の熱源で加熱し、電極板35側を放熱側することで接続配線37、38間に電位差を生じさせて電流を流すことができ、熱電発電用に供することができる。更に、図8に示す熱電モジュール30は、図9

(b)に示すように接続配線37、38に電源40を組み込み、矢印に示す方向に電流を流すことで、上部側の電極板36側にて吸熱作用を行うことができ、下部側の電極板35側を発熱側として先の吸熱作用によって熱電冷却器として使用することができる。

【0038】次に、前記p型の熱電素子33を構成するために好適なクラスレート化合物の熱電材料について説明する。先に説明したシリコンクラスレート化合物においては、シリコンクラスレート格子の一部をP等の原子で置換し、シリコンクラスレート格子の原子の一部を5価以上の価電子数の原子によって置換しているが、シリコンクラスレート格子を構成する原子はIV価であるので、1～3価の原子、例えば、価電子の数が1～3個であるIA族、IIA族、IIIA族、IB族、IIB族、IIIB族のいずれかの原子で置換すると、その中にある1～3個の価電子はクラスレートを構成するIVB族の原子側へ移る。そのため、シリコンクラスレート格子を全体としてp型の半導体的な性質に変換することができる。

【0039】前記各族の置換元素のうち、化合物を生成し易いとされているIIIB族の原子が最も好ましく、B、Al、Ga、In、Tlの少なくとも1種または2

種以上が好ましい。他の置換原子は、IB族原子としてCu、Ag、Auを例示することができ、IIB族原子としてZn、Cd、Hgを例示することができる。更に外の置換原子として、IA族のLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、IIA族のBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、IIIA族のSc、Y、ランタノイド元素として、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、アクチノイド元素として、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lrを例示することができる。

【0040】先のシリコンクラスレート格子に対して先に記載の元素を侵入させた上にシリコンクラスレート格子の一部元素を上記元素で置換することでp型のシリコンクラスレート化合物を得ることができる。ここで例えば、後述する実施例と同様な方法によりシリコンクラスレート46の格子に対してBaを侵入させ、Siの一部をAlで置換することで、得られるシリコンクラスレート化合物は、p型を示し、しかも、本発明者らの実験により、性能係数において700Kで1.01を得ることができることが判明している。よって上記組成のp型の熱電材料から熱電素子33を製造することができる。これにより、p型の熱電素子33を性能係数1.01の熱電材料で構成し、n型の熱電素子34を後述の実施例の如く性能係数1.05の熱電材料で構成することができ、その場合に極めて優れた発電効率あるいは吸熱効率の熱電モジュールを得ることができる。

【0041】図10は本発明の熱電材料を用いた発電スタックの一例を示すもので、この例の発電スタック50は、内部を排気ガスなどが流れる扁平型の多穴管からなるインナーシェル51の外周部に、6基の発電モジュール52が装着され、発電モジュール52の外周側にこれらを覆うように扁平型のアウターシェル54が設けられていて、インナーシェル51の内部を流れる排気ガスの熱を利用して発電を行うことができるように構成されたものである。この実施形態の発電スタックにおいても先の実施形態の熱電モジュール30と同様に発電モジュール52を構成することで、熱電モジュール52を発電用に供することができる。

【0042】ここで以下に、熱電材料の性能指標として多用される性能指数(ZT)について説明する。熱電材料の性能は、熱電能を $\alpha$ 、熱伝導率を $\kappa$ 、比抵抗を $\rho$ とすると、 $Z = \alpha^2 / \kappa \rho$  … (1) 式で示される。また、図9に示す熱電モジュールの性能指数は、 $Z_{pn} = (\alpha_p - \alpha_n)^2 / (\kappa_p \rho_p + \kappa_n \rho_n)$  … (2) 式で示され、添え字はp型の成形体とn型の成形体の各値に対応する。熱電材料の最大発電効率は、高温端と低温端の温度をそれぞれ $T_h$ と $T_c$ とすると、 $\eta_{max} = (T_h / T_h - T_c) \cdot \{ (M - 1) / (M + T_h / T_c) \}$  … (3) 式、 $M = (1 + Z(T_h + T_c) / 2)^{1/2}$  … (4) 式

で示される。

【0043】一方、熱電冷却の最大成績係数は、 $\phi_{\max} = (T_h / T_h - T_c) \cdot \{ (M - T_h / T_c) / (M + 1) \} \dots (5)$  式で示され、熱電加熱では $\phi_{\max} + 1$ で与えられる。また、吸熱部が完全断熱され、熱の流入がないと、 $T_c$ は最も低下した状態になり、 $\phi_{\max} = 0$ とみると、最大冷却温度差は、 $\Delta T_{\max} = (T_h - T_c)_{\max} = (1/2) \cdot Z T_c^2 \dots (6)$  式の関係が得られる。

【0044】ここで一般に、熱電冷却・加熱は、室温近傍の温度差 ( $T_h - T_c$ )  $\leq 100$  K の範囲で利用されるため、 $Z$ が高い方が必要条件になり、現在では  $3.4 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  以上のものが要求されている。一方、熱電発電は  $Z$  が比較的低くても  $T_h$  を高くして効率を高めることができるが、高温で化学的に安定な耐熱材料であることが必要とされる。一般に性能指数  $Z$  は材料に固有の温度依存性を有するが、最大値を示す温度は材料によって異なる。この性能指数  $Z$  の最大値  $ZT$  が 1 を超える材料は、現在のところ、 $\text{GeTe-AgSbTe}^2$  であり、他の大部分の材料は  $ZT$  が 1 よりも低い値を示す。図 11 と図 12 は従来知られているこの種熱電材料において p 型のものと n 型のものの性能指数の絶対温度依存性を示すもので、これらの図からも明らかなように性能指数の最大値  $ZT = 1$  を超えるものは、p 型では  $600 \sim 900$  K の温度範囲において  $\text{GeTe-AgSbTe}^2$  のみであり、その外には存在しない。また、n 型においては、特定の狭い温度範囲において  $\text{SiGe (GaP)}$  のみが有望であり、常温  $\sim 700$  K においては存在しない。

【0045】これに対して本発明に係る熱電材料であるならば、後述の実施例からも明らかなように  $ZT$  が 1 を超える n 型の熱電材料を提供することができる。よって、本発明の熱電材料を用いて熱電モジュールを構成するならば、従来の熱電材料によるものよりも格段に優れた高効率の熱電モジュールを提供することができる。

【0046】次に、ゼーベック係数について説明する。図 9 (b) に示す熱電モジュールにおいて電源 40 から矢印方向に電流を流すと、電気回路 42 に電流  $I$  が流れて上部の電極板 36 側にペルチェ発熱が生じ、n 型熱電素子 34 のゼーベック係数を  $-\alpha_n$ 、p 型素子のゼーベック定数を  $\alpha_p$ 、電極板のゼーベック係数を  $\alpha_m$  とすると、上部の電極板と PN 素子ペルチェ吸熱  $Q_{cp}$  は、 $Q_{cp} = (-\alpha_n - \alpha_m) T_c I + (\alpha_m - \alpha_p) T_c I = -(\alpha_n + \alpha_p) T_c I$

の関係となり、 $\alpha_m$  は無視できる。ここで  $T_c$  は接合部の温度である。 $\alpha_e = \alpha_n + \alpha_p$  として、吸熱量の絶対値  $Q_{cp}$  は、 $Q_{cp} = \alpha_e T_c I$  となる。このように熱電モジュールの熱計算を行う場合に指標となるのがゼーベック係数であるので、この数値は熱電モジュールの性能向上に大きな影響を有するものとして広く知られているものである。

【0047】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。 $\text{Ba}$  と  $\text{Si}$  と  $\text{P}$  を  $\text{Ba} : \text{Si} : \text{P} = 8 : 26 : 20$  の組成比 (原子%) になるようにそれぞれの粉末を秤量し、メカニカルアロイング処理により混合粉末を製した。この混合粉末を  $\text{Ar}$  ガス雰囲気中において  $800^\circ\text{C}$  に 24 時間加熱する予備熱処理を施し、更にこの予備熱処理後に予備焼結物を平均粒径  $100 \mu\text{m}$  になるように粉碎し、これをプラズマ焼結装置にかけて  $850^\circ\text{C}$  で  $40 \text{ MPa}$  の圧力で 30 分プラズマ焼結した。得られた柱状の焼結物を X 線回折した結果、space group :  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  origin at  $4 \frac{1}{2}\text{m}$  (なお、結晶分析学的には  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  の 3 の上にオーバーラインで標記されるのが通常であるが、ここでは 3 のオーバーラインについて 3 で標記する)、格子定数  $10.5 \text{ \AA}$  の構造を有するシリコンクラスレート  $46 \text{ Ba}_8@(\text{Si}_{26}, \text{P}_{20})$  であることを確認することができた。また、この焼結物の  $700 \text{ K}$  における性能指数 ( $ZT$ ) を測定した結果、1 を超える値の  $1.05$  であることを確認することができた。

【0048】また、同様な工程を行い、 $\text{Ba} : \text{Si} : \text{Al} = 8 : 26 : 20$  の組成比 (原子%) になるようにそれぞれの粉末を秤量し、この混合粉末から出発してシリコンクラスレート化合物の熱電材料の焼結体「シリコンクラスレート  $46 \text{ Ba}_8@(\text{Si}_{26}, \text{Al}_{20})$ 」を得た。この焼結体の  $700 \text{ K}$  における性能指数を測定したところ、図 11 に  $\text{SiBaAl}$  クラスレート化合物の表示で示す性能指数  $1.01$  の優れた値を示した。以上の結果から、シリコンクラスレート  $46 \text{ Ba}_8@(\text{Si}_{26}, \text{P}_{20})$  なる熱電材料で n 型の熱電素子を構成し、シリコンクラスレート  $46 \text{ Ba}_8@(\text{Si}_{26}, \text{Al}_{20})$  なる熱電材料で p 型の熱電素子を構成して熱電モジュールを構成することで、優れた熱電効率の熱電モジュールを得られることが判明した。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように本発明のクラスレート化合物によれば、基本的な格子が  $\text{Si}$  または  $\text{Ge}$  等の周期律表 IVB 族のクラスレート格子であり、このクラスレート格子の内部にクラスレート格子構成元素よりも比重の大きな原子がドーピングされているので、クラスレート格子の振動が抑制されて熱伝導性が低くされると同時に電気伝導度が向上されるとともに、クラスレート格子を構成する原子の一部が価電子数 5 以上の元素で置換されて n 型半導体的な性質に置換される結果としてゼーベック係数が向上されたクラスレート化合物を提供することができる。本発明においてクラスレート格子構成元素として  $\text{Si}$  あるいは  $\text{Ge}$  を選択し、ドーピング原子として  $\text{Ba}$  を選択し、置換原子として  $\text{P}$  を選択することで、熱伝導性と電気伝導度とゼーベック係数をバランス良く良好にすることができる。本発明においてクラスレート格子として、シリコンクラスレート  $46$  あるいはシリコ

10

20

30

40

50

ンクラスレート 34 を選択することができる。

【0050】次に、本発明の熱電材料によれば、基本的な格子が Si または Ge 等の周期律表 IVB 族のクラスレート格子であり、このクラスレート格子の内部にクラスレート格子構成元素よりも比重の大きな原子がドーピングされているので、クラスレート格子の振動が抑制されて熱伝導性が低くされると同時に電気伝導度が向上されるとともに、クラスレート格子を構成する原子の一部が価電子数 5 以上の元素で置換されて n 型の半導体的な性質に置換される結果としてゼーベック係数が向上された n 型の熱電材料を提供することができる。本発明においてクラスレート格子構成元素として Si あるいは Ge を選択し、ドーピング原子として Ba を選択し、置換原子として P を選択することで、熱伝導性と電気伝導度とゼーベック係数をバランス良く良好にすることができる。本発明においてクラスレート格子として、シリコンクラスレート 46 あるいはシリコンクラスレート 34 を選択することができる。

【0051】本発明に係るクラスレート化合物あるいは熱電材料を製造するに際し、構成元素を混合し、加圧成形後、予備熱処理し、加圧焼結するならば、上述した良好な熱伝導性と電気伝導性とゼーベック係数とを発揮する優れたクラスレート化合物あるいは熱電材料を得ることができる。

【0052】更に前記構成の優れた熱電材料から n 型の熱電素子を構成した本発明の熱電モジュールであるならば、先に説明の如く、低熱伝導率と電気伝導性と良好なゼーベック係数を有する優れた熱電性能を得ることができ、熱電効率の良好な熱電モジュールを提供できる。

【0053】更に本発明において、p 型の熱電素子の構成材料として、IVB 族元素の原子を主体としてなるクラスレート格子と、IA 族、IIA 族、IIIA 族、IVB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種のドーピング原子と、IA 族、IIA 族、IIIA 族、IVB 族、IIB 族、IIIB 族の原子のうちの少なくとも 1 種の置換原子とを主体としてなる熱電材料が用いられるならば、n 型の熱電素子の熱電効率の良さに加えて p 型の熱電素子の熱電効率も優れた構成にできるので、更に熱電性能の優れた熱電モジュールを提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は本発明に係るシリコンクラスレート化合物のクラスレート格子と侵入原子を含む結晶構造を示す模式図。

【図 2】 図 2 は図 1 に示すシリコンクラスレート化合物の部分構成単位となる Si の 12 面体の Si<sub>20</sub> クラスタと Si の 14 面体の Si<sub>24</sub> クラスタを示す模式図。

【図 3】 図 3 は本発明に係るシリコンクラスレート化合物の基本結晶格子構造を示す平面図。

【図 4】 図 4 は本発明に係るシリコンクラスレート化合物の基本結晶格子の 2a サイトに Ba 原子が侵入された構造を示す平面図。

【図 5】 図 5 は本発明に係るシリコンクラスレート化合物の基本結晶格子の 6d サイトに Ba 原子が侵入された構造を示す平面図。

【図 6】 図 6 は本発明に係るシリコンクラスレート化合物を構成するためのシリコンクラスレート 34 の結晶構造を示す模式図。

【図 7】 図 7 は図 6 に示すシリコンクラスレート 34 の部分構成単位となる Si の 12 面体の Si<sub>20</sub> クラスタと Si の 16 面体の Si<sub>28</sub> クラスタを示す模式図。

【図 8】 図 8 は本発明に係る熱電素子を用いて構成された熱電モジュールの一実施形態を示す断面図。

【図 9】 図 9 は図 8 に示す熱電モジュールの使用形態例を示すもので、図 9 (a) は熱電反応を生じさせる場合の構成図、図 9 (b) は吸熱作用を起こす場合の構成図。

【図 10】 図 10 は本発明に係る熱電モジュールを発電スタックに用いた例を示す断面図。

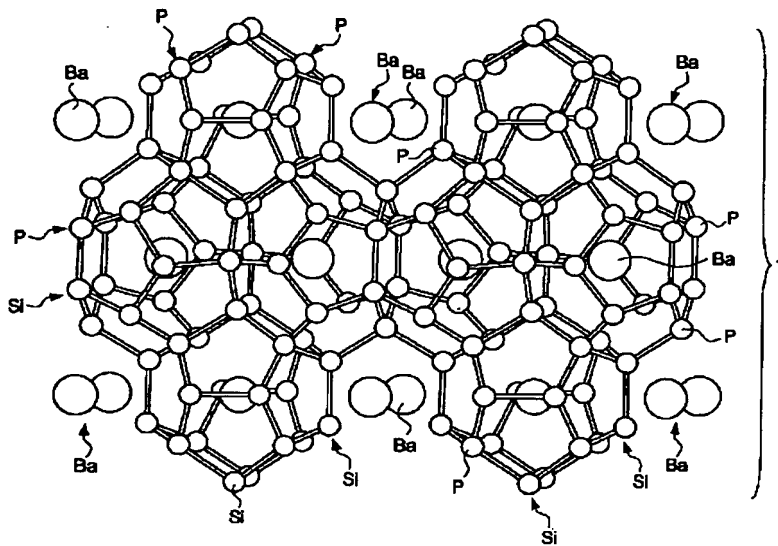
【図 11】 従来の p 型熱電材料と本発明に係る熱電材料の性能指数の絶対温度依存性を示す図。

【図 12】 従来の n 型熱電材料と本発明に係る熱電材料の性能指数の絶対温度依存性を示す図。

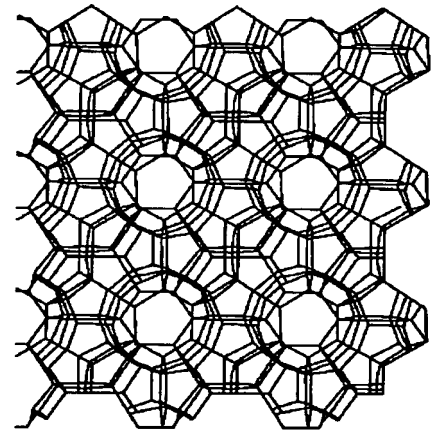
#### 【符号の説明】

1…シリコンクラスレート化合物、2…Si<sub>20</sub> クラスタ、3…Si<sub>24</sub> クラスタ、10…シリコンクラスレート 34、11…Si<sub>28</sub> クラスタ、30…熱電モジュール、33…p 型熱電素子、34…n 型熱電素子、35、36…電極板、37、38…接続配線、41、42…電気回路、50…発電スタック、52…熱電モジュール。

【図1】

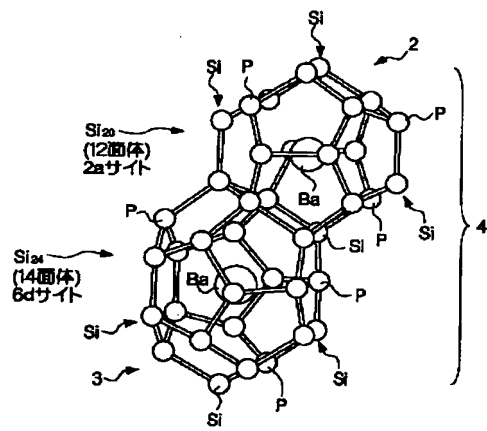


【図3】

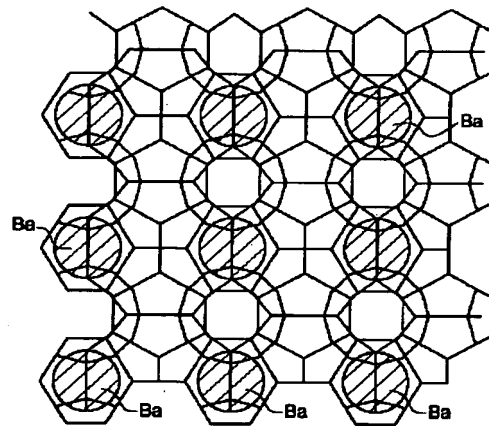


シリコンクラスレート格子

【図2】



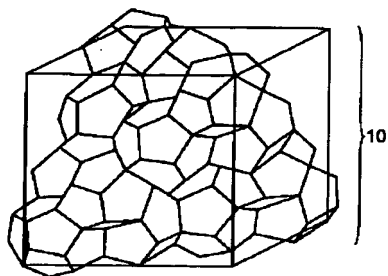
【図4】



シリコンクラスレート46

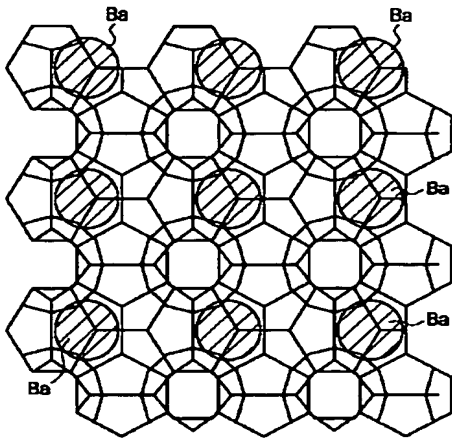
2aサイト  
(12面体)  
Si20 } にBa侵入

【図6】



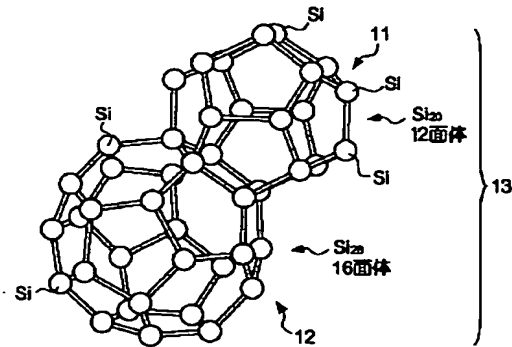
シリコンクラスレート34

【図5】



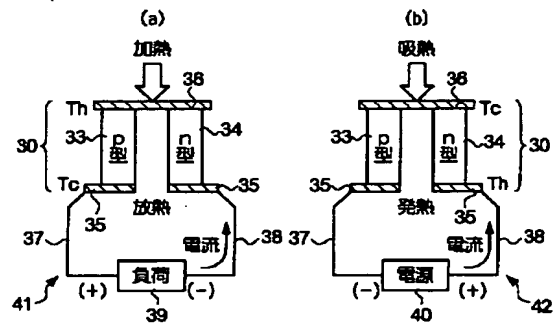
シリコンクラスレート46  
6dサイト  
(14面体)にBa侵入  
Si<sub>24</sub>

【図7】

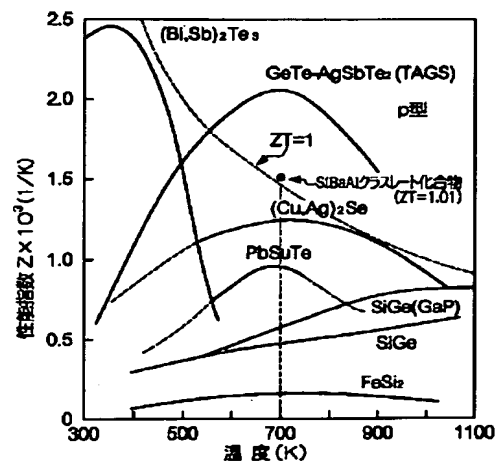


シリコンクラスレート34の構成単位

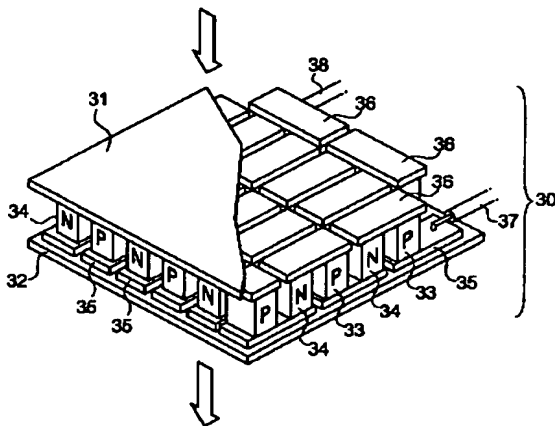
【図9】



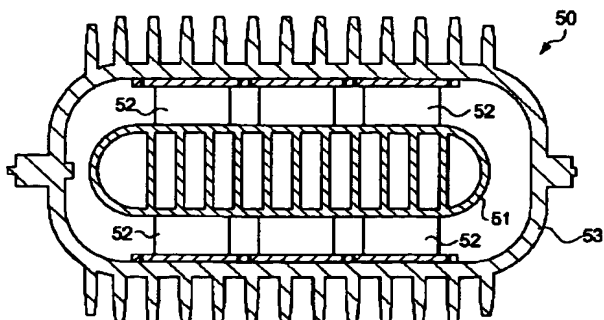
【図11】



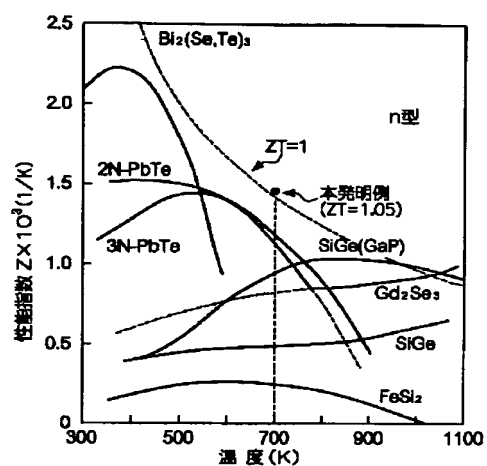
【図8】



【図10】



【図 12】



フロントページの続き

(72)発明者 木原 重光  
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社東京エンジニアリング  
センター内

(72)発明者 円谷 和雄  
神奈川県厚木市森の里1-16-1  
Fターム(参考) 4G072 AA20 BB01 BB05 GG01 GG03  
HH01 JJ07 JJ08 JJ09 LL03  
MM01 MM02 MM26 MM37 QQ03  
RR13 UU30